

"PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS".

Refere-se o presente relatório

5    rio descritivo a uma Patente de Invenção que trata de um processo simples e eficiente através do qual pode ser obtido o reciclo de catalisadores homogêneos em sistemas líquidos bifásicos contendo polímeros e solventes orgânicos. O presente processo consiste em um novo meio reacional, aplicável à catálise homogênea em geral, tendo como características principais a fácil separação dos produtos e a eficiente recuperação do catalisador. Este meio reacional consiste numa mistura ternária de um polímero polar (por exemplo , poli(óxido de etileno) ou poli(vinilpirrolidona)), um sol-

10    vente apolar (por exemplo, um hidrocarboneto alifático como n-heptano) e um terceiro solvente orgânico polar que pode ser diclorometano, clorofórmio, metanol, acetonitrila, ou tetraidrofurano. O processo em questão pode ser resumidamente descrito pelo seguinte procedimento: à uma mistura

20    ternária contendo os componentes listados acima, que pode encontrar-se homogênea ou bifásica dependendo da temperatura e composição do sistema, agrega-se o precursor catalítico, o(os) substrato(s) e inicia-se a reação. Ao final do processo o sistema é passado para estado bifásico e, com a

25    seletiva partição dos produtos na fase apolar e do catalisador na fase polar, as fases são separadas e torna-se fácil a remoção dos produtos e a reciclagem do catalisador, tal como é esquematicamente apresentado na figura 1.

A aplicação de sistemas bifásicos como meios reacionais em catálise homogênea é uma área de grande interesse atualmente. Este interesse se manifesta no grande número de publicações científicas e patentes descrevendo diferentes processos que visam principalmente, a evitar a perda do catalisador, possibilitando a sua reutilização no processo. Esta reutilização tem justificativas econômicas (devido ao alto valor agregado dos catalisadores, responsáveis por grande parte dos custos de um processo químico), bem como ambiental (a fim de minimizar a produção de rejeitos que, como a maioria dos catalisadores utilizados, é bastante prejudicial ao meio ambiente e à saúde).

Um ponto fundamental e comum a todos os processos que se propõem a possibilitar o reciclo de catalisadores é o da sua separação dos produtos formados, evitando etapas como destilação ou outras de maior dificuldade e grande consumo energético. Diferentes estratégias têm sido propostas para realizar esta separação, entre as quais, cita-se: 1) - utilização de sistemas bifásicos água/solvente orgânico, com o catalisador solúvel na fase aquosa. O principal problema destes processos é a necessidade de se trabalhar com catalisadores especiais, uma vez que todos catalisadores comumente utilizados são insolúveis em água. Para aumentar sua solubilidade em água, e viabilizar sua utilização neste tipo de processo, é necessária a utilização de ligantes químicos especiais, muitas vezes iônicos, como as fosfinas, tal como o proposto nas

patentes WO9960003-A1; FR2778915-A1 e US5600546-A); 2) sistemas bifásicos contendo solventes fluorados. Nestes sistemas, o catalisador deve ser solúvel na fase composta pelo solvente fluorado, o que só é possível através da utilização de ligantes fluorados especiais. Mais uma vez, há a necessidade da modificação química dos catalisadores, o que restringe sua aplicação e aumenta consideravelmente seus custos. Além disto, estes processos necessitam de solventes fluorados, que também são menos comuns e de maior custo (cita-se, por exemplo, IT Horváth, Accounts of Chemical Research 1998, 31, 641 e também a patente US5981422-A); 3) - uso de polímeros termossensíveis como suporte dos catalisadores. Neste tipo de processo, após a reação química ter terminado, provocasse a separação de fases por aquecimento, o que provoca a retirada do catalisador junto com o polímero. Estes processos têm sua aplicação bastante limitada pela necessidade de polímeros e catalisadores especiais, bem como pelo fato de apenas um reduzido número de sistemas apresentar estas propriedades (cita-se, por exemplo, D.E. Berbreiter Catalysis Today, 1998, 42,389); 4) - uso de sistemas bifásicos contendo líquidos iônicos (também chamados sais fundidos). Este processo necessita de sais orgânicos especiais que apresentam a propriedade de serem líquidos a temperaturas próximas da ambiente e imiscíveis com alguns solventes orgânicos. A maior desvantagem destes processos é justamente a necessidade destes compostos especiais (cita-se, por exemplo, AL Monteiro, FK Zinn, RF de Souza e J. Dupont Tetrahedron: Asymetry 1997, 8, 177 e as patentes BR

9605670-A e BR 9605493-A).

Da análise geral dos processos que integram o estado da técnica, depreende-se que a sua maior desvantagem é a necessidade de reagentes especiais, seja os líquidos que compõem o sistema bifásico, seja os catalisadores que precisam ser modificados a fim de assegurar sua separação dos produtos do processo.

O processo aqui tratado e que é esquematicamente ilustrado através da figura 1, vem justamente para solucionar o problema da necessidade de reagentes especiais para formação e utilização do sistema bifásico de reciclo do catalisador. Este processo utiliza dois solventes orgânicos, que apresentam características químicas distintas, um deles apolar e outro, mais polar. Estes podem ser miscíveis entre si mas, com a adição de um polímero polar como o poli(óxido de etileno), copolímeros-bloco oxietileno/oxipropileno ou a poli(vinilpirrolidona), em algumas proporções e temperaturas, é possível passar o sistema do estado homogêneo para o estado bifásico. Neste estado bifásico, uma das fases é mais polar, onde o catalisador se concentra, e a outra é mais apolar, onde se encontra a maior parte do produto da reação. Todos os reagentes químicos utilizados para obtenção do sistema bifásico (solventes orgânicos e polímeros) são simples, baratos e de uso comum em indústrias químicas. Além disto, os polímeros utilizados apresentam baixa toxicidade, bem como os solventes que podem ser escolhidos para realizar este processo.

As misturas de solventes orgâ-

- nicos que podem ser utilizadas para realizar este processo envolvem qualquer hidrocarboneto alifático (especialmente os líquidos de baixa viscosidade como hexano, heptano e cicloexano, pela sua facilidade de bombeamento e manuseio) e
- 5 um solvente orgânico mais polar como diclorometano, clorofórmio, metanol ou acetonitrila. Para estas misturas, adicionando-se uma certa quantidade de poli(óxido de etileno) acima dos limites listados na Tabela 1, obtêm-se um sistema bifásico.
- 10 Tabela 1.- Quantidades mínimas de poli(óxido de etileno), independente da massa molar média, na faixa de 1000 a 20000 g/mol<sup>1</sup>, para obtenção de sistema bifásico em misturas contendo os respectivos solventes polares.

Solvente polar	Quantidade de polímero (% em massa)
Diclorometano	11
Clorofórmio	32
Metanol	20
Acetonitrila	7

- Este sistema de reciclo de
- 15 catalisadores pode ser aplicado a qualquer sistema reacional em que o catalisador tenha elevada afinidade pela fase polar (fase que contém o polímero, localiza-se no fundo do sistema) e os produtos tenham afinidade maior pela fase apolar (fase superior). Nestas condições, as perdas de ca-
- 20 talisadores por lixiviação a cada reciclo são muito baixas (tipicamente, abaixo de 0,1% do total utilizado por ciclo), possibilitando um número elevado de ciclos.

Uma vez definida a mistura de

solventes e polímeros a ser empregada, agrega-se o precursor catalítico (complexo metálico) adequado ao processo a ser realizado, com a condição de que sejam insolúveis na fase apolar do sistema. Em seguida, adiciona(m)se o(s) substrato(s) a ser(em) transformado(s). Após o término da reação, as duas fases do sistema são separadas. O(s) produto(s) encontram-se majoritariamente na fase apolar (superior), e os catalisadores estão localizados na fase inferior, que pode ser utilizada em um novo ciclo catalítico, reiniciando o processo.

A seguir, são apresentados alguns exemplos típicos de reações em que o sistema foi empregado, para sua melhor descrição:

Exemplo número 1 - Transfere-se 0,032 mmol (0,030g) do complexo  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  25mL de heptano, 1 mL (8,012 mmol) de hexano-1 e 2,81 g de PEO (poli(óxido de etileno),  $3350 \text{ g mol}^{-1}$ ) para um reator de aço inox de 135 mL previamente purgado por ciclos de vácuo/argônio. Este então é fechado e pressurizado com 10 bar de  $\text{H}_2$ . Com temperatura mantida entre 20 e 30° C, após quatro horas sob agitação por barra magnética, o reator é depressurizado e aberto, e a amostra é transferida sob atmosfera inerte para um tubo de Schlenk. Para separar as fases, então, congela-se o sistema com nitrogênio líquido. Ao congelar, todo o ródio é capturado pela fase do polímero, sendo que, na fase superior encontra-se apenas o produto e o heptano. Assim uma amostra desta fase pode ser analisada por cromatografia gasosa. Em seguida, as fases são separa-

das, retornando-se a fase do catalisador para o reator juntamente com uma nova fase apolar contendo mais substrato e a reação é reiniciada. A tabela 2 resume os resultados obtidos.

5 Tabela 2: Hidrogenação do hexeno-1 utilizando o sistema  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PEO}$  n-heptano<sup>a</sup>

#	Conversão %	Hidrogenação %	Isomerização %
1	100	52	48
2	100	63	37
3	100	83	17
4	100	84	16
5 <sup>b</sup>	94,3	83	17

a  $[\text{Rh}] = 3,24 \times 10^{-5}$  mols (30mg);  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 15$  mL; n-heptano = 25mL; PEO = 2,81 g;  $\text{H}_2 = 10$  bar; 4 horas.

<sup>b</sup>t = 30min; Frequência de rotação =  $7,9 \text{ min}^{-1}$

10 Exemplo número 2 - Transferiu-se para o reator descrito no Exemplo 1, 0,0335 mmol do complexo catiônico  $[\text{Rh}(1,5\text{-COD})(1,2\text{-difos})]\text{PF}_6$ , 14 mL de heptano, 14 mL de metanol, 1 mL de hexeno-1 e 3,6 g de PEO, formando um sistema bifásico. Fecha-se o reator e então

15 este é pressurizado com 10 bar de hidrogênio. Após 15 minutos de agitação à temperatura ambiente o reator foi depressurizado, aberto e depois das fases separadas, uma amostra foi analisada por cromatografia gasosa, da mesma forma como descrito anteriormente. Este sistema apresentou

20 uma frequência de rotação (medida da atividade catalítica) de 16 minutos<sup>-1</sup>. Os resultados estão compilados na Tabela 3.

Tabela 3 - Hidrogenação do hexeno-1 utilizando o sistema  $[\text{Rh}(\text{COD})(1,2\text{-difos})]\text{PF}_6/\text{MeOH}/\text{PEO}/\text{n-heptano}$ <sup>a</sup>.

#	Conversão %	Hidrogenação %	Isomerização %
1	98,8	100	-
2	98,9	100	-
3	98,9	100	-
4	98,7	100	-
5	99,1	98,7	1,3

<sup>a</sup>[Rh] =  $3,31 \times 10^{-5}$  mols (25,0mg); MeOH = 14 mL; n-heptano = 14 mL; PEO = 3,6g; H<sub>2</sub> = 10bar; 15 minutos.

Exemplo número 3 - Empregou-se um sistema composto apenas pela fase polar, mesmo precursor catalítico e quantidades idênticas às utilizadas no Exemplo 2. Realizou-se a hidrogenação do 1-hexeno sob fluxo de hidrogênio e temperatura ambiente por uma hora. Após a reação, adicionou-se n-heptano para extrair os produtos. Verificou-se a completa conversão do substrato em n-hexano sem perda de atividade do catalisador nos oito ciclos realizados, permitindo calcular uma frequência de rotação de 4 minutos<sup>-1</sup>.



## REIVINDICAÇÕES

1. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", caracterizado  
5 pelo fato de prever um meio reacional, aplicável à catálise homogênea em geral, sendo que este meio reacional consiste numa mistura ternária de um polímero, um solvente polar, e um terceiro solvente orgânico apolar.

2. "PROCESSO DE RECICLO DE  
10 CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que à uma mistura ternária contendo os componentes listados acima, que pode encontrar-se homogênea ou bifásica dependendo da temperatu-  
15 ra e composição do sistema, agrega-se o precursor catalítico, o(os) substrato(s) e inicia-se a reação, sendo que ao final do processo o sistema é passado para estado bifásico e, com a seletiva partição dos produtos na fase apolar e do catalisador na fase polar, as fases são separadas e permitindo-se assim a remoção dos produtos e a reciclagem do ca-  
20 talisador.

3. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", segundo o reivin-  
25 dicado em 1, caracterizado pelo fato de que o polímero polar pode ser poli(óxido de etileno)

4. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS

CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", caracterizado pelo fato de que o polímero pode ser um copolímero bloco oxietileno/oxipropileno.

5 5. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que o polímero polar pode ser poli(vinilpirrolidona).

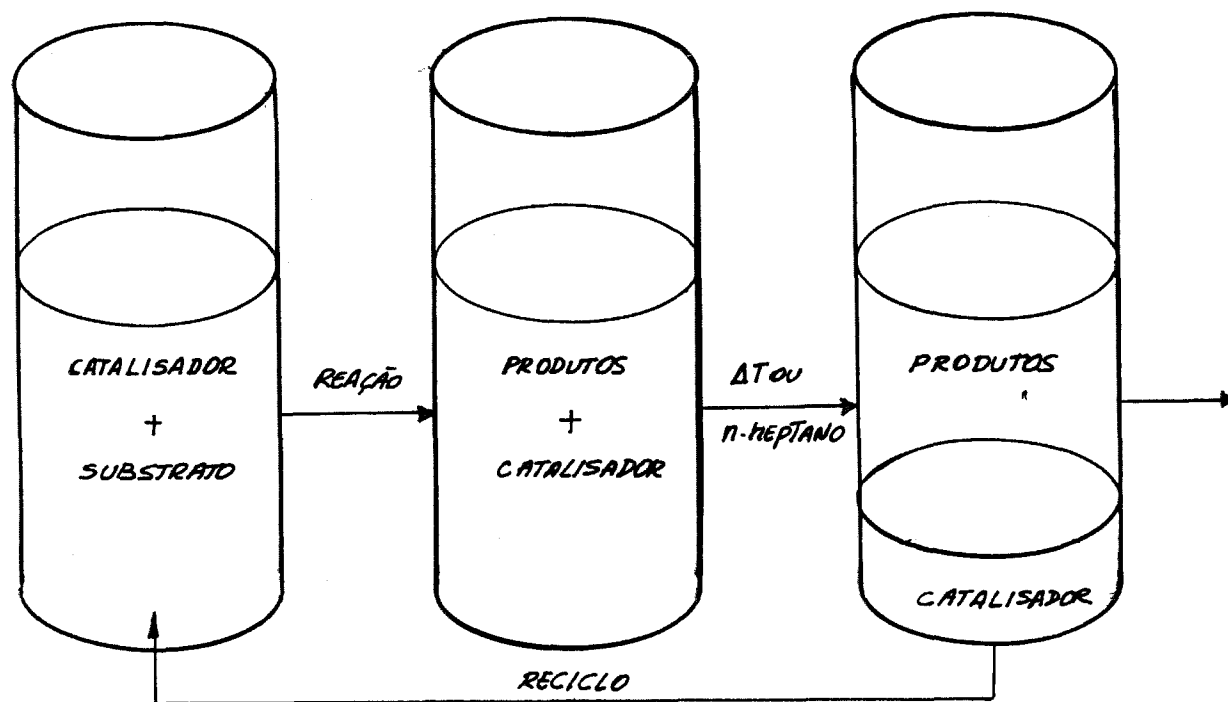
10 6. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que o solvente apolar pode ser um hidrocarboneto alifático como n-heptano.

15 7. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que o terceiro solvente orgânico polar pode ser diclorometano, clorofórmio, metanol, acetonitrila, ou tetraidrofurano.

20 8. "PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", segundo o reivindicado em 1, caracterizado pelo fato de que uma vez definida a mistura de solventes e polímeros a ser empregada, 25 agrega-se o precursor catalítico (complexo metálico) adequado ao processo a ser realizado, com a condição de que sejam insolúveis na fase apolar do sistema; em seguida, adiciona(m)se o(s) substrato(s) a ser(em) transformado(s);

após o término da reação, as duas fases do sistema são separadas; sendo que o(s) produto(s) encontram-se majoritariamente na fase apolar (superior), e os catalisadores estão localizados na fase inferior, que pode ser utilizada em um novo ciclo catalítico, reiniciando o processo.

FIG. - 1



## RESUMO

"PROCESSO DE RECICLO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLÍMERO E SOLVENTES ORGÂNICOS", caracterizado pelo fato  
5 de prever um meio reacional, aplicável à catálise homogênea em geral, sendo que este meio reacional consiste numa mistura ternária de um polímero, um solvente polar, e um terceiro solvente orgânico apolar.